

⑤

Int. Cl. 2:

G 03 F 7/00

G 03 C 1/68

①

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 48 821 A1

⑪

Offenlegungsschrift 24 48 821

⑫

Aktenzeichen:

P 24 48 821.9

⑬

Anmeldetag:

14. 10. 74

⑭

Offenlegungstag:

22. 4. 76

⑮

Unionspriorität:

⑯

⑰

⑱

⑥

Bezeichnung:

Verfahren zum Aufbringen einer Kopierschicht

⑦

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑧

Erfinder:

Klüpfel, Kurt-Walter, Dr.; Sprengel, Heide; 6202 Wiesbaden

ORIGINAL INSPECTED

⑨ 4.76 609 817/600

16/70

DT 24 48 821 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T

KALLE Niederlassung der Hoechst AG
Wiesbaden-Biebrich

K 2343
9. 10. 1974
WLK-Dr.N.-ur

Verfahren zum Aufbringen einer Kopierschicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer photopolymerisierbaren Kopierschicht auf einen Schichtträger aus Kupfer oder einer Kupferlegierung. Das Aufbringen kann entweder durch Aufstreichen einer Lösung der Kopierschichtbestandteile und Trocknen der Schicht oder durch trockenes Übertragen einer vorgefertigten, auf einem temporären flexiblen Träger befindlichen Kopierschicht erfolgen.

Es ist bekannt, lichtempfindliche Schichten, insbesondere Photoresistschichten auf nassem oder trockenem Wege auf einen permanenten Schichtträger aus Metall, insbesondere aus Kupfer, aufzubringen, die Schicht bildmäßig zu belichten und zu entwickeln und die freigelegten Bereiche des Trägers durch Ab- oder Auftragen von Metall zu modifizieren. Das Verfahren dient ins-

besondere zur Herstellung von gedruckten bzw. kopierten Schaltungen, aber auch zur photomechanischen Herstellung von Tiefdruck- oder Mehrmetalldruckplatten, die durch bildmäßiges Ätzen von Kupfer enthaltenden Trägern hergestellt werden.

Ein wesentliches Problem bei der Verarbeitung von Photoresistschichten, besonders photopolymerisierbaren Schichten, auf Kupferträgern besteht in der häufig unzureichenden Haftung der Schicht am Träger. Das macht sich vor allem bemerkbar, wenn die Schicht zu einem Photoresist mit sehr feinen isolierten Schichtteilen verarbeitet worden ist, und dann als Ätz- oder Galvanoreserve dient. Dabei werden leicht feine Schichtteile von den Behandlungslösungen unterwandert und gegebenenfalls sogar vom Träger abgetrennt.

Man hat zur Behebung dieses Mangels verschiedentlich vorgeschlagen, haftungsverbessernde Zusätze zu verwenden. So wird in der USA-Patentschrift 3 622 334 eine trocken übertragbare photopolymerisierbare Schicht beschrieben, die zur Verbesserung der Haftung auf Metallträgern bestimmte N-Heterocyclen enthält.

In der USA-Patentschrift 3 645 772 wird ein Verfahren zur Verbesserung der Haftung einer Photoresistschicht auf Kupferträgern beschrieben, bei dem der Träger vor dem Aufbringen der Schicht mit einer dünnen Zwischenschicht einer organischen Stickstoffverbindung, die auch Mercaptogruppen enthalten kann, überzogen wird.

In der deutschen Offenlegungsschrift 2 028 773 werden Mercaptoverbindungen als Haftvermittler zwischen photohärtbaren Kopierschichten und Kupferträgern beschrieben. Die Haftvermittler können in der Kopierschicht oder als Zwischenschicht vorliegen. Als Haftvermittler werden insbesondere Heterocyclen mit Mercaptogruppen, z. B. Mercaptobenzthiazol, aber auch das Mercaptoessigsäure-2-naphthylamid, beschrieben. Die letztgenannte Verbindung wird als einziger Vertreter ihrer Klasse auf Seite 6 der DT-OS genannt. Über ihre Wirkung und Anwendung werden keine näheren Angaben gemacht.

Die Offenlegungsschrift beschreibt nur das Aufbringen von Schichten aus einer Lösung, insbesondere von photohärtbaren Diazoschichten. Es hat sich nun gezeigt, daß Haftungsprobleme vor allem bei dem Verfahren der trockenen Schichtübertragung auftreten, da derartig aufgebrachte

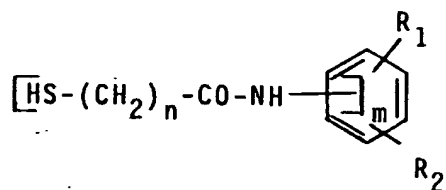
Schichten anscheinend nicht das Maß an Haftung auf dem Träger erreichen wie Schichten, die aus Lösung aufgebracht worden sind. Es hat sich ferner gezeigt, daß insbesondere photopolymerisierbare Schichten nach der Belichtung Haftungsprobleme aufweisen, da sie im polymerisierten gehärteten Zustand stets spröder sind als im unbelichteten Zustand. Die stärkere Sprödigkeit kann zur Folge haben, daß die Bildpartien leichter durch Ätz- oder Galvanisierlösungen unterwandert werden und gegebenenfalls ausbrechen. Andererseits darf aber die trocken zu übertragende Photoresistschicht, die auch als Trockenresistschicht bezeichnet wird, im unbelichteten Zustand nicht zu weich sein, da sie sonst, vor allem in größeren Schichtdicken, bei der Lagerung einen störenden kalten Fluß zeigt.

Die bisher bekannten Haftvermittler sind sowohl als Schichtbestandteile wie auch in Form von Zwischenschichten in ihrer Wirkung noch nicht ausreichend, um photopolymerisierbare Schichten auf Kupferträgern so sicher zu verankern, daß der daraus hergestellte Photoresist genügend resistent gegen aggressive Ätz- und Galvanobäder ist.

Aufgabe der Erfindung war es, neue Haftvermittler für den geschilderten Zweck vorzuschlagen, die in ihrer Wirkung die bisher bekannten übertreffen.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zum Aufbringen einer photopolymerisierbaren Kopierschicht, die als wesentliche Bestandteile ein polymeres Bindemittel, eine polymerisierbare, unter 100° C nichtflüchtige Verbindung mit mindestens einer Vinyl- oder Vinylidengruppe und einen Photopolymerisationsinitiator enthält, auf einen Schichtträger aus Kupfer bzw. einer Kupferlegierung, bei dem ein aromatisches Amid einer Mercaptoalkansäure als Haftvermittler der Kopierschicht zugesetzt oder als Zwischenschicht zwischen Kopierschicht und Schichtträger aufgebracht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Haftvermittler ein Amid der allgemeinen Formel



verwendet, worin

m 1 oder 2

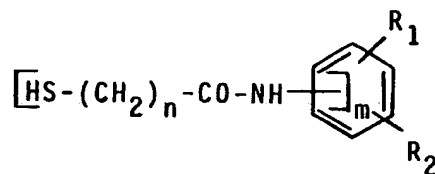
n 1 oder 2

R₁ H, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und

R₂ H, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe

bedeuten.

Erfindungsgemäß wird ferner ein photopolymerisierbares Schichtübertragungsmaterial aus einem flexiblen Schichtträger, einer thermoplastischen photopolymerisierbaren Kopierschicht und gegebenenfalls einem abziehbaren Deckblatt auf der dem Schichtträger abgewandten Seite der Kopierschicht vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die photopolymerisierbare Schicht einen Haftvermittler der allgemeinen Formel



worin m , n , R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben, gleichmäßig in der Schicht verteilt oder als Oberzugsschicht auf der dem Träger abgewandten Oberfläche enthält.

Als Substituenten R_1 und R_2 kommen Halogenatome, d. h. Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, in Betracht. Als Alkyl- und Alkoxygruppen werden solche mit 1 - 4 C-Atomen bevorzugt.

Die neuen Haftvermittler zeigen gute Wirkung sowohl bei Schichten, die aus flüssiger Lösung auf den Kupferträger aufgebracht werden, als auch bei solchen, die durch

trockene Übertragung mit Kupfer kaschiert werden. Ihre Wirkung kommt im Vergleich zu den bekannten Haftvermittlern besonders bei dem letzteren Verfahren vorteilhaft zur Geltung, da hierbei an sich die Haftungsprobleme größer sind.

Die Haftvermittler können, wie bereits erwähnt, sowohl der photopolymerisierbaren Kopierschicht einverleibt werden als auch in Form einer davon getrennten Schicht zwischen Kupferträger und Kopierschicht angewendet werden. Welche Möglichkeit gewählt wird, hängt zum großen Teil von der Zweckmäßigkeit im Einzelfall ab. Die Anwendung in der Schicht erspart einen Arbeitsgang, jedoch ist die Wirkung der gleichen Menge je Oberflächeneinheit größer, wenn sie konzentriert an der Grenzschicht vorliegt. Man wird also bei verhältnismäßig teuren Haftvermittlern die Anwendung als getrennte Schicht vorziehen. Dies läßt sich leicht im Anschluß an die übliche Vorreinigung der Kupferoberfläche durchführen. Es ist auch möglich, die Haftvermittlerschicht bei der Herstellung des Trockenresists auf die Oberfläche der photopolymerisierbaren Schicht, z. B. durch Beschichten der normalerweise verwendeten Deckfolie und Kaschieren der beschichteten Seite mit der photopolymerisierbaren Schicht, aufzubringen.

Wenn die Kopierschicht aus einer Lösung auf den Kupferträger aufgebracht wird, verfährt man in der Weise, wie es in der DT-OS 2 028 773, Seiten 4-5 beschrieben ist.

Wenn die Kopierschicht im Trockenresistverfahren auf den zu modifizierenden Träger aufgebracht wird, wird so vorgegangen, wie es in den USA-Patentschriften 3 622 334 und 3 645 772 beschrieben ist. Hierbei werden als Schichtübertragungsmaterialien Lamine verwendet, die aus einer maßbeständigen Trägerfolie, der Trockenresistschicht und vorzugsweise einer Deckfolie bestehen, wie sie in der USA-Patentschrift 3 469 982 oder der DT-OS 2 123 702 beschrieben sind.

Als zu beschichtende und zu modifizierende Träger werden Platten oder Folien aus Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen, z. B. aus Messing, Tombak, Bronze, Aluminiumbronze, Neusilber oder Monel-Metall, verwendet. Die Platte oder Folie kann sich auf einer Unterlage aus einem anderen Werkstoff, z. B. auf einer Aluminium-, Stahl- oder Kunststoffolie oder auf einer Isolierstoffplatte, z. B. aus einer Kunstharzpreßmasse, befinden. Die durch bildmäßige Modifizierung des Trägers, insbesondere durch

Ätzen oder Galvanisieren, erhaltenen Produkte dienen z. B. zur Herstellung von Hoch-, Tief- oder Flachdruckplatten, zur Herstellung gedruckter Schaltungen, von integrierten Schaltkreisen und zum Formteilätzen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten photopolymerisierbaren Schichten bestehen im wesentlichen aus einem hochmolekularen Bindemittel, polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen und Photoinitiatoren.

Geeignete polymerisierbare Verbindungen sind bekannt und z. B. in den USA-Patentschriften 2 760 863 und 3 060 023 beschrieben. Bevorzugt werden Acryl- und Methacrylsäureester, wie Diglycerindiacrylat, Guajakolglycerinätherdiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, 2,2-Dimethylol-butanol-(3)-diacrylat und Acrylate bzw. Methacrylate hydroxylgruppenhaltiger Polyester vom Typ des Desmophens. Im allgemeinen werden Verbindungen bevorzugt, die zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen enthalten. Besonders gut geeignet sind Acryl- und insbesondere Methacrylsäureester, die Urethangruppen enthalten. Derartige Monomere sind in den deutschen Offenlegungsschriften 2 064 079 und 2 361 041 beschrieben.

Die Photopolymerschicht enthält ferner mindestens einen Photoinitiator. Geeignete Initiatoren sind z. B. Hydrazone, fünfgliedrige stickstoffhaltige Heterocyclen, Mercaptoverbindungen, Pyrylium- oder Thiopyryliumsalze, mehrkernige Chinone, synergistische Mischungen von verschiedenen Ketonen, Farbstoff/Redoxsysteme und bestimmte Acridin-, Phenazin- und Chinoxalinverbindungen.

Als Bindemittel sind z. B. Polyamide, Polyvinylester, Polyacryl-, Polymethacrylsäureester, Polyvinylacetale und ungesättigte Polyester geeignet.

Vorzugsweise werden Bindemittel verwendet, die in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich oder mindestens quellbar sind, da sich Schichten mit solchen Bindemitteln mit den bevorzugten wäßrig-alkalischen Entwicklern entwickeln lassen. Derartige Bindemittel können z. B. die folgenden Gruppen enthalten: $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ und dgl. Als Beispiele hierfür seien genannt: Maleinat-harze, Polymerisate aus N-(p-Tolylsulfonyl)-carbaminsäure-(β -methacryloyloxy-äthyl)-ester und Mischpolymerisate dieser und ähnlicher Monomere mit anderen Monomeren, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate und Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Mischpolymerisate. Vorzugsweise werden jedoch

M

Mischpolymerisate aus Methacrylsäure, Alkylmethacrylaten und Methylmethacrylat und/oder Styrol, Acrylnitril u. a. wie sie in den DT-OSen 2 064 080 und 2 363 806 beschrieben sind, verwendet.

Den Kopierschichten können ferner Farbstoffe, Pigmente, Polymerisationsinhibitoren, Farbbildner und Wasserstoffdonatoren zugesetzt werden.

Wenn die Haftvermittler als Bestandteile der Kopierschicht verwendet werden, werden sie im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf nichtflüchtige Schichtbestandteile, zugesetzt. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen etwa 0,1 und 2 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,4 und 1,5 Gew.-%.

Wenn die Haftvermittler als getrennte Schicht auf den Kupferträger oder auf die Oberfläche der Kopierschicht aufgebracht werden, werden sie im allgemeinen als 0,1 bis 5 %ige Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder in Gemischen von organischen Lösungsmitteln mit Wasser aufgebracht und getrocknet. Es ist dabei wesentlich, daß so viel Haftvermittler abgeschieden wird, daß eine homogene, zusammenhängende Schicht gebildet wird.

12

Der bevorzugte Konzentrationsbereich liegt zwischen etwa 0,15 und 2 Gew.-%. Als Lösungsmittel haben sich z. B. niedere Alkanole und Ketone bewährt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt, indem der Kupfer enthaltende Schichtträger in üblicher Weise gereinigt, entfettet und gegebenenfalls mechanisch und bzw. oder durch Ätzen aufgeraut wird. Dann wird gemäß einer Ausführungsform der Haftvermittler in Form einer verdünnten Lösung aufgebracht und getrocknet. Darauf wird die photopolymerisierbare Schicht entweder aus einer Lösung oder durch trockenes Laminieren unter Druck und Erwärmen aufgebracht. Die Schicht wird bei der Weiterverarbeitung in bekannter Weise bildmäßig belichtet, und die unbelichteten Schichtbereiche werden mit einem Entwickler, vorzugsweise einer wäßrig-alkalischen Lösung, die gegebenenfalls kleine Mengen organischer Lösungsmittel enthalten kann, herausgelöst. Um die freigelegten Stellen des Kupferträgers ggf. von Schichtresten oder anderen Verunreinigungen zu befreien, wird häufig noch mit einem Oxydationsmittel, z. B. einer wäßrigen Lösung von Ammoniumperoxydisulfat, nachbehandelt. Dann wird das Kupfer in üblicher Weise geätzt, oder es wird stromlos oder galvanisch

an den freigelegten Stellen Metall abgeschieden. Die gehärtete Photoresistschicht wird dann in bekannter Weise mit organischen Lösungsmitteln und bzw. oder wäßrigen Alkalien entfernt.

Gemäß einer anderen Ausführungsform des Verfahrens wird der Haftvermittler zusammen mit der Kopierschicht aufgebracht. Dabei kann er entweder gleichmäßig in der Beschichtungslösung oder der vorgefertigten Trockenresistschicht verteilt sein oder als getrennte Schicht auf der Oberfläche der Trockenresistschicht vorliegen. Die Weiterverarbeitung erfolgt in gleicher Weise wie oben beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Haftvermittler bewirken eine ausgezeichnete Haftung zwischen der gehärteten Photopolymerschicht und dem Kupferträger. Die Haftung übersteigt diejenige, die mit den bekannten Haftvermittlern erreicht wird, erheblich. Sie ist so gut, daß eine Ätzung und Galvanisierung auch in stark sauren Bädern erfolgen kann, ohne daß Teile der Reservage an der Grenzfläche unterwandert oder abgetrennt werden. Insbesondere zeigt sich dieser Vorteil bei der Anwendung von stark sauren galvanischen Goldbädern und unter Anwendung sehr energischer Bedingungen, z. B. einer doppelt so hohen Stromdichte wie üblich.

Oberraschenderweise ist jedoch nach dem Ätzen oder Galvanisieren die Reservage mit den üblichen Lösungsmitteln leichter und schneller entfernbar als eine vergleichbare Reservage, die ohne Verwendung der neuen Haftvermittler hergestellt worden ist.

Die als Haftvermittler verwendeten aromatischen Mercaptoalkansäureamide sind teils neu, teils in der Literatur beschrieben. Die neuen Verbindungen werden analog zur Herstellung der bekannten Verbindungen erhalten.

Die Herstellung erfolgt in der Weise, daß man die 2-Mercaptoessigsäure oder die 3-Mercapto-propionsäure mit der äquivalenten Menge des entsprechenden Anilins vermischt und unter Stickstoff mehrere Stunden auf Temperaturen von etwa 130-170° C erwärmt, bis das gebildete Wasser ausgetrieben ist. Das Reaktionsgemisch wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und das Anilid durch Einrühren in Wasser ausgefällt.

In der folgenden Tabelle sind Beispiele für geeignete Haftvermittler mit Schmelzpunkten zusammengestellt.

T a b e l l e

Verbindung Nr.	N a m e	Schmelzpunkt, o C
1	2-Mercapto-essigsäure-anilid	110
2	3-Mercapto-propionsäure-anilid	84 - 85
3	2-Mercapto-essigsäure-2,4- dichloranilid	108 - 110
4	2-Mercapto-essigsäure-3,4- dimethylanilid	106 - 108
5	2-Mercapto-essigsäure-2- methoxy-5-chloranilid	84 - 85
6	3-Mercapto-propionsäure-2,4- dichloranilid	104 - 106
7	3-Mercapto-propionsäure-4- fluoranilid	66 - 67
8	3-Mercapto-propionsäure-3- methylanilid	≈ 10
9	3-Mercapto-propionsäure-4- methoxyanilid	75 - 76
10	N,N'-Bis-(3-mercapto-propionyl)- 1,3-phenylendiamin	107 - 108
11	N,N'-Bis-(3-mercapto-propionyl)- 1,4-phenylendiamin	278 (Zers.)

Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens und Materials. Dabei stehen Gewichtsteile (Gt.) und Volumteile (Vt.) im Verhältnis von g zu ccm. Prozentwerte sind, wenn nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprocente. Die Gewichtsanteile der Monomereinheiten in den Polymerisaten sind die bei der Polymerisation eingesetzten Mengen.

Beispiele 1 - 11

Eine Lösung von

- 5,6 Gt. des Umsetzungsprodukts
aus 1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-
diisocyanat
und 2 Mol 2-Hydroxy-äthylmethacrylat,
- 6,5 Gt. eines Terpolymerisats aus Styrol, n-Hexyl-
methacrylat und Methacrylsäure (10:60:30)
mit einer Säurezahl von ca. 182,
- 0,2 Gt. 9-Phenyl-acridin,
- 0,015 Gt. 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon,
- 0,15 Gt. Triäthylenglykol-dimethacrylat und
- 0,025 Gt. eines blauen Azofarbstoffs, erhalten durch
Kuppeln von 2,4-Dinitro-6-chlor-benzol-
diazoniumsalz mit 2-Methoxy-5-acetylamino-
N-cyanoäthyl-N-hydroxyäthyl-anilin, in
- 28 Gt. Butanon-2

wird auf eine 25,um starke Polyäthylenterephthalatfolie aufgeschleudert, so daß eine 25,um (30 g/m^2) dicke Schicht erhalten wird. Anschließend wird 2 Minuten bei 100° C im Trockenschrank nachgetrocknet.

Um die erhaltene Schicht vor Verschmutzung durch Staub und Beschädigungen zu schützen, wird sie mit einer 20 - 25,um starken Deckfolie, die an der Schicht weniger stark haftet als die Polyester-Trägerfolie, abgedeckt. Sie kann so über einen längeren Zeitraum gelagert werden.

Die Kupferoberfläche einer mit 35,um starker Kupferfolie kaschierten Phenoplast-Schichtstoffplatte wird mechanisch mit Bimsmehl oder mit einer Bürstenmaschine gereinigt und nach intensivem Abspülen mit Wasser mit ölfreier Luft trockengeblasen.

Proben der gereinigten Platte werden ca. 30 Sekunden in ein Haftvermittlerbad getaucht, das jeweils 1 g der Verbindungen 1 - 11 in 99 Gt. Äthanol gelöst enthält.

Nach dem Tauchen werden die Platten mit einem Fön getrocknet und anschließend 5 Minuten im Trockenschrank bei 100° C gelagert.

Auf der Kupferoberfläche verbleibt bei flüssigen Haftvermittlern, z. B. der Verbindung Nr. 8, ein hauchdünner, ölartiger Film, der nicht mit Wasser abgespült werden kann. Im Falle der bei Zimmertemperatur kristallinen Verbindungen bildet sich nach dem Tauchen und Trocknen ein auf der Cu-Oberfläche fest haftender grau bis weißer, feinkörniger Belag aus, der ebenfalls mit Wasser nicht abgespült werden kann.

Auf die so vorbehandelten Cu-Platten wird der Trockenresist - nach Abziehen der Deckfolie - mit Hilfe eines Laminators, z. B. mit dem Laminator Typ 25 der Dynachem Corp., Santa Fe Springs, USA, bei höchstem Andruck und einer Temperatur von 115 - 125° C mit einer Geschwindigkeit von 0,8 m/Minute auflaminiert.

Alle 11 Proben des auf die Kupferoberfläche laminierten Resists werden anschließend durch die Trägerfolie unter einer Negativ-Vorlage mit einer Xenon-Lampe der Firma Klimsch & Co., Modell Bikop, 8 KW, Lampenabstand 80 cm, 17 Sekunden belichtet.

Nach Abziehen der Trägerfolie werden die gehärteten Schichtbereiche mit 0,4 %iger Sodalösung ausgewaschen. Die Entwicklungszeit beträgt durchschnittlich 90 Sekunden.

Die entwickelte Platte wird dann nacheinander mit den folgenden Lösungen behandelt:

a) Tauchen in 15 %ige wässrige Ammoniumpersulfat-Lösung, bis eine einheitliche Cu-Oberfläche erreicht ist, d. h. keine Schleier mehr zu beobachten sind. Die Zeiten sind in der Tabelle angegeben.

30 Sekunden Spülen mit Wasser.

b) 30 Sekunden Tauchen in 10 %ige Schwefelsäure,

30 Sekunden Spülen mit Wasser.

Die gereinigten freigelegten Teile der Kupferoberfläche werden wie folgt galvanisiert:

c) Feinkornkupferplastikbad, Fa. Schlötter, Temp. 20 - 25° C, pH < 1; 30 Minuten bei 2 A/dm², bezogen auf die zu verkupfernde Fläche,

30 Sekunden Spülen mit Wasser,

d) Nickelbad "Norma", Fa. Schlötter, Temp. 50 - 55° C, pH 3,5 - 4,5; 10 Minuten bei 4 A/dm²,

30 Sekunden Spülen mit Wasser,

- e) Goldbad "Autronex-N", Fa. Blasberg, Temp. 20 - 25° C,
pH 3,5 - 4,0; 15 Minuten bei 0,6 A/dm²,
30 Sekunden Spülen mit Wasser, dann Trocknen.

In allen galvanischen Bädern kann auch mit der doppelten Stromdichte gearbeitet werden.

Zum Entfernen der gehärteten Resistbereiche (Strippen) kann die Platte nacheinander in 5 %ige Natronlauge und Methylenchlorid getaucht werden.

Eine nicht mit Haftvermittler behandelte Probe kann nicht so schnell entschichtet werden wie die mit Haftvermittler vorbehandelte Probe.

Anschließend werden die entschichteten Proben in einer Ätzmaschine oder in einem Schaukelbad bei ca. 42 bis 55° C mit einer Eisen-III-chlorid-Lösung von 42° Bé geätzt, mit Wasser gespült und mit Preßluft trockengeblasen. Dabei werden die ursprünglich mit Resist bedeckten Kupferflächen weggeätzt.

T a b e l l e

Beispiel Nr.	Verbindung Nr.	Anätzzeit mit 15 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sekunden	Haftung
1	1	160	+++
2	2	55	+++
3	3	55	+++
4	4	160	+++
5	5	95	+++
6	6	60	+++
7	7	130	+++
8	8	90	+++
9	9	160	++
10	10	125	+++
11	11	60	+++

++ = gute Haftung

+++ = sehr gute Haftung

Beispiele 12 - 22

Der in Beispiel 1 beschriebenen Beschichtungslösung zur Herstellung der photopolymerisierbaren Schicht werden jeweils 0,15 g \approx 1,2 % (bezogen auf Feststoff) einer der

Verbindungen 1 - 11 zugesetzt, wobei das Säureamid in einem Teil des verwendeten Lösungsmittels gelöst werden kann.

Die Photopolymerschichten werden auf Polyesterfolien in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise aufgebracht.

Die Kupferplatten werden wie in Beispiel 1 vorbehandelt, jedoch wird keine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Das Laminieren, das Belichten und das Entwickeln werden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Im Goldbad kann ebenso wie in Beispiel 1 einfache und doppelte Stromdichte angewendet werden, ohne daß die Goldbadresistenz beeinträchtigt wird, was ohne Anwendung eines Haftvermittlers der Fall ist.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, wie die Mercapto-Fettsäure-anilide das Haftvermögen an der Grenzfläche Kupfer/Resist in den sauren Galvanisierbädern verbessern.

T a b e l l e

Beispiel Nr.	Verbindung Nr.	Anätzzeit in 15 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ Sekunden	Haftung
12	1	45	+
13	2	45	+ +
14	3	45	+ +
15	4	45	+ + +
16	5	30	+ +
17	6	45	+ + +
18	7	60	+
19	8	50	+ +
20	9	60	+ + +
21	10	50	+ +
22	11	60	+ + +

+ = befriedigende Haftung
 + + = gute Haftung
 + + + = sehr gute Haftung

Beispiel 23:

Eine Lösung von

- 5,6 Gt. des Umsetzungsprodukts
aus 1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-
diisocyanat
und 2 Mol 2-Hydroxy-äthylmethacrylat,
- 10,0 Gt. eines Terpolymerisats aus Styrol, n-Butyl-
methacrylat und Methacrylsäure (11,3:68,7:20)
mit einer Säurezahl von ca. 125,
- 0,05 Gt. 9-Phenyl-acridin,
- 0,15 Gt. Triäthylenglykol-dimethacrylat,
- 0,025 Gt. des in Beispiel 1 bis 11 angegebenen blauen
Azofarbstoffs und
- 0,31 Gt. 3-Mercapto-propionsäureanilid (Verbindung Nr.2)
in
- 30,0 Gt. Butanon-2

wird hergestellt, wobei das Säureamid vorher zweckmässig
in einem Teil des Butanons gelöst wird.

Die Lösung wird auf eine 25, μ m dicke Polyesterfolie so auf-
geschleudert, daß eine 38, μ m (45 g/m^2) dicke Schicht erhalten
wird. Anschließend wird 3 Minuten bei 100°C im Trockenschrank
nachgetrocknet.

Man verfährt weiter, wie in den Beispielen 12 bis 22 beschrie-
ben, jedoch wird infolge der dickeren Schicht 40 bis 45 Se-

kunden lang belichtet. Die Schicht wird in etwa 2 Minuten mit einer Lösung von

30 Gt. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und
0,53 Gt. $\text{SrCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in
970 Vt. Wasser

entwickelt.

Die Haftung des mit Haftvermittler versehenen Resists ist ausserordentlich gut. Es können in allen Galvanobädern einfache und doppelte Stromdichten gefahren werden.

Beispiel 24:

Eine mit Bismehl gereinigte Kupfer-Phenoplast-Schichtstoffplatte wird nach intensiver Wasserspülung mit ölfreier Luft trockengeblasen.

Anschließend wird diese Platte in ein Vorbehandlungsbad aus

1 Gt. 3-Mercapto-propionsäure-2,4-dichlor-anilid
(Verbindung Nr. 6) und
99 Gt. Athanol

30 Sekunden getaucht; man läßt die Vorbehandlungslösung abtropfen und trocknet mit einem Fön nach. Anschließend wird diese Platte in einem Trockenschrank 5 Minuten bei 100°C gelagert.

Auf die in dieser Weise vorbehandelte Cu-Oberfläche wird eine Trockenresistschicht bei ca. 115 - 120°C mittels des in den Beispielen 1 bis 11 verwendeten Laminators laminiert.

Die Trockenresistschicht wird hergestellt, indem eine Lösung von

- a) 5,6 Gt. eines Mischpolymeren aus
- 175 Gt. 2-Äthyl-hexylmethacrylat,
 - 30 Gt. Acrylnitril,
 - 20 Gt. Äthylmethacrylat und
 - 95 Gt. Methacrylsäure,
- 5,6 Gt. eines durch Umsetzung von 1 Mol 2,2,4-Tri-methyl-hexamethylendiisocyanat mit 2 Molen Hydroxyäthylmethacrylat gewonnenen Monomeren,
- 0,15 Gt. Triäthylenglykoldimethylacrylat,
- 0,2 Gt. 9-Phenyl-acridin,
- 0,015 Gt. Michlers Keton,
- 0,04 Gt. eines blauen Azofarbstoffs entsprechend Beispiel 1 in
- 20 Gt. Äthylenglykolmonoäthyläther und
- 12,5 Gt. Methyläthylketon

auf eine 25,µm dicke Polyesterfolie aufgeschleudert wird. Nach 2 Minuten Trocknen bei 100°C wird ein Schichtgewicht von 30 g/m² erhalten.

Die laminierte Schicht wird 20 Sekunden belichtet und mit einer Lösung aus

1000 Gt. Wasser,
 15,0 Gt. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$,
 3 Gt. Polyglykol 6000,
 0,6 Gt. Lävulinsäure und
 0,3 Gt. $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

1 bis 2 Minuten überwischt. Dann wird mit Wasser abgespült.

Das Galvanisieren erfolgt wie in Beispiel 1 bis 11 beschrieben.

Die Anwendung des beschriebenen Haftvermittlers bewirkt eine größere Sicherheit in der Goldbadbeständigkeit.

Die gehärteten Bildbereiche werden anschließend mit Aceton entfernt und die freigelegten Cu-Bahnen in einer Ätzmaschine mit Eisen-(III)-chlorid-Lösung von 42°C Bë geätzt, mit Wasser gespült und mit Preßluft trockengeblasen.

Beispiel 25:

Eine Lösung aus

5,6 Gt. des Umsetzungsprodukts
 aus 1 Mol Hexamethylendiisocyanat
 und 2 Mol Hydroxypropylmethacrylat,
 6,5 Gt. eines Terpolymerisats aus Styrol, n-Hexyl-
 methacrylat und Methacrylsäure (10:60:30)
 mit einer Säurezahl von ca. 185,

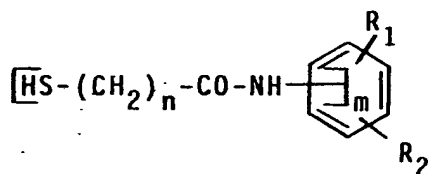
- 0,2 Gt. 9-Phenyl-acridin,
- 0,15 Gt. Triäthylenglykol-dimethacrylat,
- 0,015 Gt. 4,4'-Bisdimethylamino-benzophenon,
- 0,024 Gt. des in den Beispielen 1 bis 11 angegebenen
blauen Azofarbstoffs,
- 0,15 Gt. 3-Mercapto-propionsäureanilid und
- 30 Gt. Butanon-2

wird auf eine 25 μ m starke Polyesterfolie so aufgeschleudert, daß eine 25 μ m = 30 g/m² dicke Schicht erhalten wird. Anschließend wird 2 Minuten bei 100°C im Trockenschrank nachgetrocknet.

Man verfährt weiter wie in den Beispielen 1 bis 11 beschrieben. Im Goldbad kann einfache und doppelte Stromdichte gefahren werden, ohne daß die Goldbadresistenz beeinträchtigt wird. Das Strippen der gehärteten Schichtbereiche mit Aceton bzw. 5%-iger Natronlauge und Methylenchlorid wird durch den Zusatz von Haftvermittler erleichtert.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zum Aufbringen einer photopolymerisierbaren Kopierschicht, die als wesentliche Bestandteile ein polymeres Bindemittel, eine polymerisierbare, unter 100°C nichtflüchtige Verbindung mit mindestens einer endständigen Vinyl- oder Vinylidengruppe und einen Photopolymerisationsinitiator enthält, auf einen Schichtträger aus Kupfer bzw. einer Kupferlegierung, bei dem ein aromatisches Amid einer Mercaptoalkansäure als Haftvermittler der Kopierschicht zugesetzt oder als Zwischenschicht zwischen Kopierschicht und Schichtträger aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amid der allgemeinen Formel



verwendet, worin

m 1 oder 2,

n 1 oder 2,

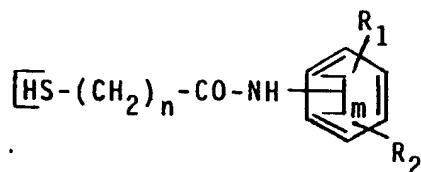
R₁ H, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und

R₂ H, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe

bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Kopierschicht aufbringt, die ein polymeres Bindemittel enthält, das in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich oder quellbar ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kopierschicht als trockene vorgefertigte Schicht auf den Schichtträger aufbringt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Haftvermittler als getrennte Schicht entweder auf die Oberfläche des Schichtträgers oder auf die darauf zu kaschierende Oberfläche der Kopierschicht aufbringt.
5. Photopolymerisierbares Schichtübertragungsmaterial zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 3, bestehend aus einem flexiblen Schichtträger, einer thermoplastischen photopolymerisierbaren Kopierschicht und gegebenenfalls einem abziehbaren Deckblatt auf der dem Schichtträger abgewendeten Seite der Kopierschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht einen Haftvermittler der allgemeinen Formel



worin

m 1 oder 2,

n 1 oder 2,

R₁ H, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe und

R₂ H, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe

bedeuten, gleichmäßig in der Schicht verteilt oder als Schicht auf der dem Träger abgewendeten Oberfläche enthält.

46

609817/0600